

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0804231-4 A2**

(22) Data de Depósito: 08/10/2008
(43) Data da Publicação: 06/07/2010
(RPI 2061)



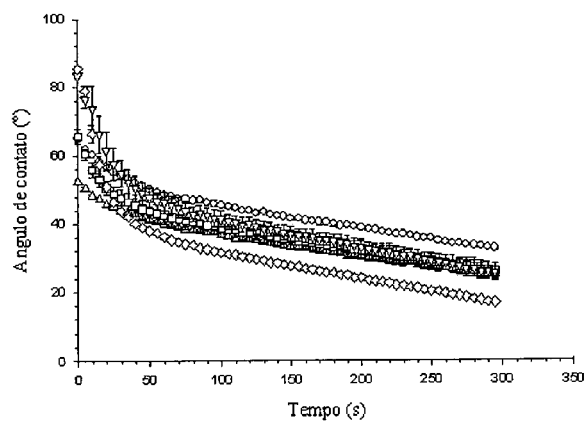
(51) *Int.Cl.:*
C09J 103/02
C09J 189/00

(54) Título: **COMPOSIÇÃO ADESIVA E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO ADESIVA**

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio de Janeiro

(72) Inventor(es): Cristina Tristão de Andrade, Gisela Kloc Lopes

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ADESIVA E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO ADESIVA. A presente invenção descreve uma composição adesiva à base de polissacarídeos e proteínas, em especial, proteínas do soro de leite, composição adesiva esta que apresenta resistência a água e força coesiva necessária e adequada para o uso em rotulagem e, o processo de obtenção da dita composição adesiva.



**PI0804231-4**

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

COMPOSIÇÃO ADESIVA E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO

ADESIVA

Campo da Invenção

5 A presente invenção descreve o processo de obtenção de composições adesivas à base de polissacarídeos e proteínas, em especial de uma fonte como soro de leite. A presente invenção se situa principalmente na área de Química.

Antecedentes da Invenção

10 Determinadas indústrias de adesivos comercializam adesivos para indústrias de bebidas, para a rotulagem de vários tipos de recipientes de bebidas em máquinas de alta velocidade. A presente invenção refere-se principalmente a composições adesivas para a rotulagem de garrafas.

 Bebidas tais como cerveja, vinho, espumantes (champanhe), sucos de
15 fruta etc, geralmente são engarrafadas em vasilhames de vidro. A produção desses tipos de bebidas tem tido aumento significativo nos últimos anos. O aumento da produção gerou a utilização de máquinas de rotulagem de alta velocidade para uso industrial. Atualmente, as máquinas de rotulagem de garrafas são capazes de rotular 80.000 garrafas/hora, como descrito pelo
20 próprio fabricante Krones Co., Ltda. Esse tipo de maquinário requer o uso de um adesivo aquoso com propriedades específicas. A primeira está relacionada à reologia do adesivo. Como descrito na patente brasileira PI8209745, de propriedade da indústria Henkel publicada em 1983, o adesivo deve ter uma viscosidade entre 20.000 a 200.000 mPa.s. Porém, a faixa mais adequada
25 estaria entre 20.000 a 70.000 mPa.s. Essa viscosidade é capaz de garantir o bombeamento e a fluidez do adesivo no maquinário, bem como a umectação necessária para a absorção do adesivo pelo rótulo. Outra propriedade importante do adesivo citada na maioria das patentes é a força adesiva. O adesivo úmido deve possuir uma elevada força adesiva inicial, que evite o
30 deslocamento do rótulo recentemente colado sobre a garrafa. Por último, o

adesivo após a secagem, ou seja, o rótulo colado deve apresentar uma boa resistência à umidade ou imersão em água.

O adesivo de caseína, quando úmido, possui boa performance em máquinas de rotulagem de alta velocidade e, após a sua secagem, apresenta boa resistência à umidade ou ao banho de gelo. No entanto, o adesivo de caseína contém uma concentração relativamente alta de aproximadamente 18 a 25% p/p de caseína e é uma matéria-prima de custo elevado. Devido a esses dois fatores, esse tipo de adesivo apresenta um custo elevado para a sua produção. A elevada concentração de proteína associada ao custo elevado da caseína proporciona, então, um problema econômico para os adesivos à base de caseína.

O soro de leite utilizado é um resíduo proveniente do processamento do leite utilizado na produção de produtos lácteos como iogurte, queijo, manteiga, dentre outros possíveis. No Brasil, a produção de queijo cresceu muito nas últimas décadas e a maioria do soro gerado é indevidamente descartado. Uma pequena proporção é usada para nutrição animal, enquanto outro pequeno percentual é submetido à secagem por algumas indústrias, porém sem a completa concentração das proteínas. Estima-se que no Brasil 50% do soro seja despejado diretamente nos rios, sem nenhum tipo de tratamento, o que causa poluição devido ao seu alto teor de matéria orgânica. Isso contribui para a degradação do meio ambiente. Por meio de tratamentos convencionais, como evaporação e purificação, é possível a obtenção de um concentrado de proteínas de soro de leite.

No âmbito patentário, alguns documentos descrevem sobre polissacarídeos e outros elementos em composições adesivas.

Os documentos US 2,351,109, US 2,351,309, US 2,570,561 e US 2,613,155 relatam um adesivo para aplicação em rótulos de garrafas à base de caseína e outros elementos como água e compostos de zinco ou cromo.

Os documentos US4,462,838, US4,440,884, US5,455,066, WO03/029378, US2007/0240823, apresentam uma composição adesiva para a rotulagem de garrafas à base de amido e diferem, entre si, pela presença de

compostos poliméricos, como derivados celulósicos hidrossolúveis , polímeros sintéticos hidrossolúveis, caseína e derivados de amido hidrossolúveis; pela presença preferencial do amido de milho ceroso combinado a um copolímero e um metal ativo (em especial o Alumínio); pela presença de caseína (em 5 contrações que variam de 6% a 18%), amidos homopolímeros e copolímeros de poli(álcool vinílico), resinas naturais, como o breu ou ésteres de breu e resinas sintéticas tal como resina politerpênica; pela presença de gelatina, derivada do colágeno; pela presença priorizada de um amido extraído de fontes diferentes como batata, mandioca, trigo ou milho, de proteínas que não 10 compreendem as caseínas ou gelatinas, de agentes reiculantes e não polímeros sintéticos, respectivamente.

Outra classe de adesivos que surgiu para a rotulagem de garrafas foi inicialmente patenteado pela Borden, Inc. em 1974. A patente sugere a utilização de amido de diversas origens como milho, batata, sagu, trigo, arroz, 15 batata doce ou tapioca. Essa patente inova também com a adição de copolímero de estireno-anidrido maleico para aumentar a força adesiva após a secagem do adesivo e conseqüentemente aumentar a resistência do adesivo à umidade ou banho de gelo.

O documento US 4,675,351 utiliza nas composições adesivas de 12% 20 a 30% de proteína de soja em conjunto com polímeros sintéticos, como acetato de vinila, copolímeros de acetato de vinila-etileno e polímeros ou copolímeros acrílicos.

O documento WO 01/08984 relata um adesivo à base de caseína com adição de polímeros para melhorar as propriedades reológicas do adesivo. Os 25 polímeros sugeridos pela invenção são resinas em emulsão, tal como poli(acetato de vinila), copolímero de acetato de vinila e etileno e resinas acrílicas ou então, proteínas de soja, amido, amido desnaturado e dextrina.

A presente invenção difere do estado da técnica porque utiliza somente uma combinação de biopolímeros distinta do existente no estado da técnica, 30 além, de empregar matérias primas de baixo custo, além de oferecer uma composição adesiva de força coesiva necessária e adequada para o uso em

rotulagem, com adequada resistência à água; fatos que não prejudicam a produtividade, pois dispensa a etapa de limpeza das garrafas, e não deixa resíduos do adesivo nas mesmas.

Sumário da Invenção

5 É um objeto da presente invenção uma composição adesiva compreendendo uma mistura entre proteínas e; ao menos um tipo de polissacarídeo; ao menos um agente dispersante; um diluente e um conservante. A composição adesiva desta invenção apresenta força coesiva necessária e adequada para o uso em rotulagem e resistência à água, devido à
10 viscosidade e hidrofobicidade apresentadas.

É ainda um objeto da presente invenção o processo de produção de uma composição adesiva, compreendendo as etapas de:

- a) Equalização da concentração de proteínas;
- b) Mistura das proteínas com polissacarídeos;
- 15 c) Adição de um agente dispersante; e,
- d) Adição de conservantes ou aditivos.

Descrição das Figuras

A Figura 1 mostra a variação do ângulo de contato em função do tempo para os filmes dos adesivos AH/WPC com AH a 20% (p/p), WPC a 6 % (p/p);
20 AHWPC6 (○) e AHWPCUR com variadas concentrações de uréia; a 1,5 % (p/p) (△), 3,0% (p/p) (□), 6,0% (p/p) (▽), 9,0 % (p/p) (◇).

A Figura 2 mostra a variação do ângulo de contato em função do tempo para os filmes dos adesivos AH/WPC com AH a 20% (p/p), WPC a 10 (%);
25 AHWPC10 (○) e AHWPCUR com variadas concentrações de uréia; a 1,5 % (p/p) (△), 3,0% (p/p) (□), 6,0% (p/p) (▽), 9,0 % (p/p) (◇).

A Figura 3 mostra a variação da viscosidade em função do aumento (símbolo cheio) e diminuição da taxa de cisalhamento (símbolo vazio) para os adesivos com amido hidrolisado a 20% (p/p) e concentrato de proteína a 6% (p/p); AHWPC6 (a), AHWPC6UR 1,5 (b), AHWPC6UR 3,0 (c), AHWPC6UR 6,0
30 (d), AHWPCUR 9,0 (e); preparados sob taxa resfriamento de 2°C/min.

A Figura 4 mostra a variação da viscosidade em função do aumento (símbolo cheio) e diminuição da taxa de cisalhamento (símbolo vazio) para os adesivos com amido hidrolisado a 20% (p/p) e concentrato de proteína a 10% (p/p): AHWPC10 (a), AHWPC10UR 1,5 (b) AHWPC10UR 3,0 (c),
5 AHWPC10UR 6,0 (d), AHWPC10UR 9,0 (e); preparados sob taxa de resfriamento de 2°C/min.

A Figura 5 mostra a variação da força coesiva em função do tempo para os adesivos (a) AHWPC6 e (b) AHWPC10 preparados com amido hidrolisado a 20 % (p/p) e concentrado de proteínas do soro do leite a 6% (p/p) e 10 % (p/p),
10 respectivamente.

Descrição Detalhada da Invenção

É um objeto da presente invenção uma composição adesiva apresentando força coesiva necessária e adequada para o uso em rotulagem e resistência à água, devido a suas características de viscosidade e
15 hidrofobicidade, compreendendo uma mistura entre proteínas; ao menos um tipo de polissacarídeo; ao menos um agente dispersante; um diluente e ao menos um conservante ou aditivo.

As proteínas que podem ser empregadas na composição adesiva da presente invenção, são proteínas do soro do leite. O soro é rico em proteínas
20 solúveis; e contém também, em menores concentrações, lipídeos e minerais.

Nesta invenção, o soro do leite pode ser empregado concentrado ou não concentrado; na proporção final entre 2 a 30% p/p da composição adesiva, mantendo desta forma, suas propriedades adesivas. Preferencialmente se emprega nesta invenção o soro do leite concentrado em uma proporção final
25 entre 4 a 20% p/p da dita composição adesiva.

Os polissacarídeos que podem ser empregados nesta invenção, podem ser quaisquer polissacarídeos pertencentes ao grupo dos amidos, dextrinas, celulosas, gomas, dentre outros, bem como a mistura dos mesmos. Os amidos e dextrinas incluem produtos nativos, convertidos ou derivados provenientes de
30 qualquer fonte vegetal como milho, batata, arroz, mandioca, sago, tapioca, sorgo e gomas com altas quantidades de amilose, bem como farinhas dos

mesmos. Nesse grupo também estão incluídos produtos desses amidos como, por exemplo, dextrina, dextrans, amidos oxidados preparados por tratamento com oxidantes e amidos derivados ou modificados como amidos catiônicos, aniônicos, anfotéricos, não-iônicos, com ligação cruzada e gomas hidroxipropil.

5 Outros polissacarídeos são materiais de celulose como carboximetilcelulose, hidroxipropil celulose e hidroxipropil metilcelulose e gomas como a goma guar, goma arábica, goma do cajueiro, além da xantana, pectina, carragenanas, agarose e alginatos.

O polissacarídeo pode ser acrescentado à dita composição adesiva em
10 uma concentração entre de 5% a 55% p/p da concentração final da composição adesiva. Preferencialmente, a concentração final de polissacarídeos é entre 10% a 40%p/p; sendo mais preferencialmente ainda, empregada à concentração final entre 15% a 30% p/p de polissacarídeos na composição adesiva, que é um objeto desta invenção.

15 Nesta invenção, os polissacarídeos que podem ser empregados nas referidas faixas de concentração são o amido, gomas e dextrinas; preferencialmente é empregado na dita composição adesiva o amido.

Os agentes dispersantes empregados nesta invenção são todos aqueles agentes capazes de melhorar a dispersão das proteínas na composição
20 adesiva; preferencialmente, os agentes dispersantes que podem ser empregados na presente invenção são compostos nitrogenados, como por exemplo: uréia, hidróxido de amônia, tiocionato de amônia, dicianodiamida e mistura dos mesmos. Mais preferencialmente ainda, o agente dispersante desta invenção é a uréia.

25 A composição adesiva alvo desta invenção pode conter uma concentração final dos ditos agentes dispersantes, entre 1% a 30% p/p. Preferencialmente, a composição adesiva pode conter entre 2% a 25% de agentes dispersantes; mais preferivelmente ainda, a composição adesiva contém até 18% p/p de agentes dispersante.

30 Nesta invenção, diluentes são aquelas substâncias acrescentadas a composição adesiva com o intuito de diminuir a concentração final dos

componentes principais da dita composição adesiva e também, com o intuitivo de regular o volume final da composição além de regular sua viscosidade final. Preferencialmente, nesta invenção, o diluente empregado é a água.

Para a presente invenção, conservantes ou aditivos são todos aqueles elementos adicionados à composição adesiva com o intuito de manter por um período de tempo prolongado, as características adesivas e reológicas da dita composição adesiva. Portanto, para o objeto desta invenção, conservantes ou aditivos podem ser quaisquer elementos conhecidos do estado da técnica e que sejam pertencentes aos grupos de agentes antimicrobianos, antiespumantes, estabilizantes, antioxidantes, soluções ajustadoras de pH, agentes sequestrantes ou, a uma combinação dos mesmos. Na composição adesiva da presente invenção, os conservantes ou aditivos podem estar presentes na concentração final de 1 a 3% p/p da composição adesiva.

Preferencialmente nesta invenção os conservantes ou aditivos adicionados são uma combinação podendo apresentar agentes microbianos, antiespumantes, soluções ajustadoras de pH e estabilizantes.

A composição adesiva desta invenção apresenta uma viscosidade variando entre 2.000 a 200.000 mPa.s quando submetida a temperatura ambiente. Preferivelmente, a viscosidade da composição adesiva desta invenção varia entre 3.000 a 195.000 mPas.s, a temperatura ambiente. Mais preferencialmente ainda, a viscosidade da composição adesiva da presente invenção se encontra na faixa entre 20.000 a 190.000 mPas.s.

Devido a suas propriedades hidrofóbicas, a composição adesiva desta invenção possui uma boa resistência à água, possibilitando que a composição adesiva possa permanecer em contato prolongado com a água, mantendo-se aderida à superfície aderida, portanto, sem perder suas propriedades adesivas.

A hidrofobicidade e a viscosidade da composição adesiva da presente invenção variam de acordo com a concentração final de seus componentes. Para esta invenção foram desenvolvidas diversas composições adesivas distintas.

A composição adesiva objeto desta invenção apresenta vantagens técnicas, econômicas e ecológicas em relação às composições adesivas conhecidas do estado da técnica. A primeira vantagem que a composição adesiva da presente invenção oferece consiste em uma vantagem técnica e econômica, pois não utiliza resinas sintéticas em sua composição; apenas biopolímeros (proteínas e polissacarídeos), que são materiais de fontes renováveis e biodegradáveis. O uso de biopolímeros minimiza os problemas relativos à dificuldade de limpeza que aditivos à base de polímeros sintéticos acarretam durante a operação do maquinário de rotulagem.

Estas propriedades em conjunto conferem à composição adesiva da presente invenção características ideais que permitem sua utilização em máquinas automáticas empregadas na aplicação de adesivos em rótulos de embalagens diversas, principalmente, na aplicação de adesivos para garrafas de bebidas.

Outra vantagem econômica oferecida pela composição adesiva da presente invenção consiste essencialmente no fato de ser o objeto desta invenção, uma composição adesiva de custo reduzido, uma vez que a presente invenção não utiliza a caseína em suas composições, matéria-prima de elevado custo. Esta composição adesiva pode ser obtida a partir de uma concentração relativamente baixa de proteínas, preferencialmente, proteínas do soro do leite e; polissacarídeos, fato que oferece um custo final bem menor quando comparado ao custo dos adesivos à base de caseína.

A presente invenção apresenta ainda a vantagem de manter as propriedades de resistência à absorção de água, fato que confere vantagens ao produto, visto que devido a sua capacidade de resistência a água, rótulos colados com a composição adesiva alvo desta invenção, não se descolam facilmente das garrafas, mesmo após sua submersão em banho de gelo durante tempo prolongado.

Este objeto da presente invenção, apresenta ainda uma vantagem ecológica, pois utiliza como um de seus componentes adesivos proteínas do

soro do leite. O soro do leite é altamente poluente, quando descartado na natureza.

É ainda um objeto da presente invenção o processo de produção de uma composição adesiva, que compreende as etapas de:

- 5 a) Equalização da concentração de proteínas;
- b) Mistura das proteínas com polissacarídeos;
- c) Adição de um agente dispersante; e,
- d) adição de conservantes ou aditivos.

A etapa a) é obtida pela lenta adição de proteínas concentradas em um líquido solvente, sob agitação para promover a homogeneização das proteínas no solvente durante um período de aproximadamente 2 a 20 horas.

Ainda na etapa a), a equalização das proteínas deve ser realizada sob agitação entre 20 a 250 rpm, até que a concentração de proteínas fique entre 10% a 60% (p/p); sendo empregado água como solvente preferencial.

15 Preferencialmente, a etapa a) deve ocorrer sob agitação entre 50 a 100 rpm, durante um período entre 3 a 16 horas, com a concentração final de proteínas entre 20% a 45%. Ainda preferencialmente, as proteínas empregadas neste processo, são proteínas oriundas do soro do leite, que pode ser previamente concentrado.

20 Na etapa b), as proteínas equalizadas são misturadas com polissacarídeos, pela adição das proteínas sobre uma solução contendo polissacarídeos, sob agitação, durante um período de tempo de até 5 horas. Desta forma, após a homogeneização, a mistura conterá uma concentração final de polissacarídeos entre 5% a 50% p/p e entre 0,5% a 50% p/p de proteínas. Preferencialmente, a concentração final de polissacarídeos na 25 mistura é de 15% a 40% p/p e, a concentração de proteínas entre 3% a 25% p/p.

etapa b) ocorre em um período de tempo de até 2 horas, a temperatura ambiente, sendo empregado preferivelmente o amido como fonte dos 30 polissacarídeos.

O agente dispersante empregado por esta invenção, é adicionado na etapa c), a uma concentração compreendida entre 0,5% a 45% p/p da massa total da composição adesiva, sob agitação durante cerca de 3 horas. Preferencialmente, o agente dispersante é adicionado sob agitação durante cerca de 1 hora, e a concentração final do agente dispersante é de 1% a 20% p/p.

Na etapa d), um ou mais agentes conservantes ou aditivos podem ser adicionados sob agitação. Na composição adesiva da presente invenção, é empregada uma combinação de conservantes ou aditivos, tais como agentes antimicrobianos, antiespumantes, estabilizantes, antioxidantes, soluções ajustadoras de pH e agentes sequestrantes de modo a atingirem uma concentração entre 1 a 3% p/p da composição adesiva.

Preferencialmente, os conservantes ou aditivos adicionados são soluções ajustadoras de pH, agentes antimicrobianos e antiespumantes. O pH final da dita composição adesiva deve permanecer entre 6,0 e 8,0, mais preferivelmente ainda, o pH deve ser aproximadamente neutro.

Finalmente, o processo de produção da composição adesiva pode ainda apresentar uma etapa de esterilização da composição adesiva. Esta esterilização pode ser realizada por métodos usuais, tais como pasteurização, pasteurização por temperatura ultra-elevada, filtração, esterilização por radiação ultravioleta e radiação ionizante

Os exemplos que serão a seguir descritos, são meramente ilustrativos, não devendo serem utilizados para limitar o escopo dos objetos da presente invenção.

Exemplo 1. Composição adesiva

Exemplo 1.1 – Preparação das proteínas do soro de leite

Para a preparação das composições adesivas na presente invenção, a proteína utilizada foi o concentrado de proteínas do soro do leite (WPC), comercialmente denominado como Alacem TM 450, fornecido pela Probiótica Produtos Naturais, São Paulo. O WPC contém 80,3% de proteína, 7,5 de lipídeos, 4% de água e 2,8% de cinzas.

A dispersão do WPC foi preparada na concentração de 28% ou 38% (p/p), com a adição lenta do WPC em água destilada e deionizada sob agitação magnética. Essa dispersão ficou sob agitação por toda a noite.

Exemplo 1.2 – Preparação da mistura de amido hidrolisado (AH) e concentrado de soro de leite.

Após cerca de 16 horas, misturas foram preparadas com adição da dispersão do WPC sobre a dispersão do AH a 31%, de forma a obter-se o AH na concentração de 20% (p/p) e o WPC na concentração de 6% ou 10% (p/p). As misturas de amido hidrolisado e WPC (AH/WPC) ficaram sob agitação magnética por 1 h. Em seguida, a partir dessas misturas, foram preparadas composições adesivas com concentrações variadas de uréia, 0, 1,5, 3,0, 6,0 e 9,0 % p/p, em relação à massa total.

Os adesivos com WPC a 6% p/p foram denominados de AHWPC6, AHWPC6UR1,5, AHWPC6UR3,0, AHWPC6UR6,0 e AHWPC6UR9,0. Os adesivos com WPC a 10% p/p foram denominados de AHWPC10, AHWPC10UR1,5, AHWPC10UR3,0, AHWPC10UR6,0 e AHWPC10UR9,0.

A uréia foi adicionada sob agitação magnética, o adesivo foi homogeneizado por 30 min e o pH foi ajustado para 7,5 com NaOH 1 mol L⁻¹. Em seguida, foi adicionada a azida de sódio (agente antibacteriano) e o antiespumante Deydran 111 (procedência Cognis Brasil Ltda, São Paulo). A mistura foi aquecida, sob agitação mecânica, em banho de água com taxa controlada de 2°C/min até 80°C. A temperatura foi mantida a 80°C por 30 min e após este período a temperatura foi diminuída para 25°C. A taxa de resfriamento utilizada foi de 2°C/min. O adesivo foi devidamente pesado, colocado em frasco bem vedado e armazenado em local fresco.

Exemplo 2. Avaliações da composição adesiva

Exemplo 2.1 – Avaliação da resistência à água e à umidade

Dentre as avaliações realizadas em um adesivo para a rotulagem de garrafas, a avaliação da resistência à água e à umidade é uma das mais importantes a ser considerada. Quantitativamente, o comportamento de um material quanto a sua hidrofiliicidade pode ser avaliado pelos valores iniciais do

ângulo de contato logo após a deposição em uma superfície de uma gota de água e pelos valores dos coeficientes angulares obtidos a partir da curva da cinética de absorção de água na superfície. A avaliação da hidrofilicidade do filme da dispersão de amido hidrolisado a 10% p/p e dos filmes adesivos foi verificada por meio de medidas de ângulo de contato e da cinética de molhabilidade.

Para a preparação de filmes, amostras ficaram sob repouso por 24 h. Lâminas de vidro com dimensões de 1x5 cm foram utilizadas para a preparação dos filmes. As lâminas de vidro foram devidamente limpas com água destilada e álcool e depois secas com lenço de papel. Uma alíquota da amostra foi colocada sobre a placa e, com auxílio de um extensor, um filme úmido com 20 μm de espessura foi formado sobre a lâmina. Em seguida, as lâminas foram colocadas em estufa a 40°C, por 30 min. Depois de retiradas da estufa, as lâminas foram condicionadas em dessecador com umidade relativa fixada em 70% e temperatura ambiente, durante 72 h. Para a avaliação da hidrofilicidade dos filmes preparados, medidas de ângulo de contato foram realizadas em Goniômetro NRL 100-00 da Ramé-Hart, modelo NRL-100, operado em ar e a temperatura ambiente. Após o condicionamento, a lâmina com o filme da amostra adesiva foi colocada no suporte do goniômetro. Uma seringa com agulha foi posicionada sobre o filme formado sobre a lâmina, uma gota de 2 mL em volume foi colocada na superfície do filme e o contador foi acionado. As medidas do ângulo de contato foram realizadas em um intervalo de tempo de 5 s e o tempo total da análise foi de 5 min. A evolução do formato da gota foi acompanhada por um sistema de análise de imagens, que calculou o ângulo de contato automaticamente. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Os valores de ângulo de contato foram determinados a partir da média determinada entre os experimentos. A cinética de absorção de água pôde ser avaliada a partir dos diferentes ângulos de contato entre a gota de água e a superfície dos filmes ao longo do tempo. A curva da cinética é marcada por três fases distintas. A primeira fase é no tempo $t=0$, onde, θ_{max} corresponde ao valor máximo. A segunda fase é marcada quando a gota é

rapidamente absorvida pela superfície. Após este período, na terceira fase, a gota é estabilizada e θ diminui lentamente como resultado de uma fase de equilíbrio. Nessa fase, como é mais lenta, tem-se além da absorção da água pela superfície, o processo de evaporação da gota. A cinética de absorção para as dispersões de AH e de todos os adesivos à base dos sistemas mistos AH/WPC mostraram uma queda muito acentuada na segunda fase da cinética. Esta fase prolongou-se por aproximadamente 50 segundos para todas as amostras. A velocidade de absorção de água sobre a superfície ao longo do tempo foi avaliada a partir dos módulos dos coeficientes angulares da curva, do tempo zero ao tempo de 50 segundos. As Figuras 1 e 2 mostram a cinética de absorção de água para os filmes dos adesivos à base de AH/WPC com o WPC a 6% e 10% p/p e as diferentes concentrações de uréia 0, 1,5%, 3%, 6% e 9% p/p.

Os valores iniciais do ângulo de contato e os coeficientes angulares do filme da dispersão de amido hidrolisado a 10% (p/p) e dos adesivos determinados nas curvas de cinética de absorção de água estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores iniciais médios do ângulo de contato e o módulo do coeficiente angular das curvas de absorção de água, para os filmes de dispersões de AHWPC com diferentes concentrações de uréia.

Amostra	Valor inicial do ângulo de contato (°)	Módulo do coeficiente angular
AH	17,80	0,07
AHWPC6	65,00	0,27
AHWPC6UR1,5	52,45	0,21
AHWPC6UR3,0	65,60	0,40
AHWPC6UR6,0	83,45	0,71
AHWPC6UR9,0	85,30	0,93
AHWPC10	69,90	0,33

AHWP10C1,5	64,50	0,35
AHWPC10UR3,0	71,10	0,37
AHWPC10UR6,0	81,45	0,33
AHWPC10UR9,0	83,55	0,77

Esse resultado mostrou que a adição do WPC favoreceu as propriedades finais dos adesivos quanto à hidrofilicidade. Sob as condições usadas nas composições adesivas (pH 7,5, temperatura de 80°C e uréia na concentração de 1,5 a 9,0% p/p) apenas a desnaturação e a formação de ligações de dissulfeto devem ter sido favorecidas. Os ensaios de ângulo de contato mostraram que, independentemente da concentração de proteína, quanto maior a concentração de uréia, maior o ângulo de contato inicial determinado. O valor do coeficiente angular foi mais elevado para os filmes dos adesivos AHWP6UR6, AHWP6UR9,0, AHWP10UR6,0 e AHWP10UR9,0. A partir desses dados, pôde ser verificado que na concentração do WPC a 6% ou 10% (p/p), nos adesivos, a concentração ideal de uréia foi de 6 a 9% (p/p). Porém, o adesivo AHWP10UR6 apresentou elevado ângulo inicial com baixo coeficiente angular. O que significa dizer que esse adesivo ainda manteve baixa absorção de água ao longo do tempo. Ou seja, para a composição adesiva à base de AH/WPC, a concentração de proteína que oferece boa resistência à água seria de 10% p/p e nessas condições a concentração de uréia ideal seria de 6% p/p.

Exemplo 2.2 – Avaliação do comportamento reológico

Outra propriedade importante em um adesivo para a rotulagem de garrafas em máquinas é a avaliação do seu comportamento reológico. Convencionalmente, o comportamento reológico dos adesivos para essa aplicação é avaliado por meio de medidas de viscosidade em viscosímetro Brookfield com apropriado spindle e rotação, a 25°C. Para esse tipo de aplicação, o adesivo final tem uma viscosidade típica na faixa de 20.000 a 200.000 mPas e mais particularmente de 20.000 a 100.000 mPas ou de 20.000 a 70.000 mPa.s. O comportamento de fluxo das amostras de adesivos foi

avaliado por meio de ensaios sob cisalhamento contínuo. Esse tipo de ensaio oferece melhores informações a respeito do comportamento reológico do adesivo. Os ensaios foram realizados com a utilização do reômetro rotacional de tensão controlada Anton Paar MCR301. O tipo de geometria utilizada foi o cone-placa. O cone utilizado foi de aço-inoxidável com 5 cm de diâmetro, ângulo de 1° e gap de 50 μm . A amostra do adesivo foi colocada no reômetro e submetida a uma estabilização inicial de 5 min. Após essa etapa, o rotor do reômetro foi acelerado com uma tensão que variou de 0,1 a 298 Pa. Dessa forma, a amostra foi submetida a um aumento da taxa de cisalhamento e, sem pausa, a taxa de cisalhamento foi diminuída uniformemente em processo de desaceleração. Todas as medidas foram realizadas a 25°C.

As curvas de viscosidade para os adesivos mostram um comportamento não-Newtoniano, com características pseudoplásticas. Ou seja, a viscosidade dos adesivos diminuiu à medida que a taxa de cisalhamento aumentou. Após o bombeamento, a viscosidade do adesivo deve ser adequada para que o adesivo escoe no maquinário com facilidade.

O ciclo de aumento e decréscimo da taxa de cisalhamento foi realizado para mostrar a dependência das propriedades reológicas em função do tempo. Para todos os adesivos, foi observado um comportamento não-Newtoniano, com características pseudoplásticas. A Figura 3 mostra, como exemplo, a curva obtida para os adesivos AHWPC6UR (Amido hidrolisado a 20% p/p, concentrado de proteína do soro do leite a 6% p/p e diferentes concentrações de uréia). O comportamento de fluxo das curvas de aceleração e de desaceleração dos adesivos mostrou que, embora as curvas descrevam a mesma trajetória, em alguns casos elas não se sobrepõem. Ou seja, uma histerese é observada. Esse tipo de comportamento ocorreu nas composições com baixa concentração de proteína (6% p/p).

A Figura 4 mostra como exemplo a curva obtida para os adesivos AHWPC10 (Amido hidrolisado a 20% p/p, concentrado de proteína do soro do leite à 6% p/p e diferentes concentrações de uréia). As curvas equivalentes ao

aumento e decréscimo da viscosidade praticamente se sobrepõem, ou seja, são coincidentes.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos de viscosidade para as diferentes composições adesivas. Pode ser observado que as composições adesivas com baixa concentração de WPC (6% p/p) possuem viscosidades mais baixas, abaixo da faixa esperada. Na concentração de WPC a 10% p/p, as composições adesivas apresentaram viscosidades mais elevadas. Esse aumento é favorecido com a adição de uréia. Para o WPC a 10%, os adesivos que apresentaram viscosidades mais próximas à faixa de viscosidade esperada foram os adesivos nos quais a uréia foi adicionada na concentração entre 3 a 9% (p/p).

Tabela 2 - Valores de viscosidade obtidos a 25°C para os adesivos à base do sistema AH/WPC.

Produto	Viscosidade (mPa.s) ^a
AHWPC6	8900- 3500
AHWPC6UR 1,5	21300-7850
AHWPC6UR 3,0	13100-6000
AHWPC6UR 6,0	18100-6600
AHWPC6UR 9,0	27400-9900
AHWPC10	21400-11300
AHWPC10UR 1,5	91900-25500
AHWPC10UR 3,0	159000-38000
AHWPC10UR 6,0	154000-45000
AHWPC10UR 9,0	186000-55200

Viscosidade determinada na faixa de taxa de cisalhamento entre 0,1 a 1 s⁻¹.

Para a avaliação das propriedades adesivas, o reômetro da Anton-Paar foi utilizado. A geometria para esse ensaio foi do tipo placa-placa, de aço-inoxidável, com 2,5 cm de diâmetro e gap de 0,5 mm. A amostra do adesivo foi colocada entre as duas placas do reômetro com um gap inicial com cerca de 0,5 mm. Em seguida, com a geometria superior, uma força normal de até 10 N foi aplicada até a geometria inferior, para obter-se uma boa adesão entre a

amostra e as placas. As placas ficaram unidas por um intervalo de 6 segundos. Logo depois, a geometria foi suspensa a uma velocidade de 1 mm/s. A força adesiva da amostra correspondeu à força normal necessária para o desprendimento da geometria superior.

5 A Tabela 3 mostra os resultados da força máxima obtida neste ensaio para cada adesivo. A Figura 5 mostra, como exemplo, as curvas obtidas nesse tipo de ensaio para os adesivos AHWPC6 e AHWPC10 com 6% e 10% (p/p) de concentrado de proteína, respectivamente. As propriedades das composições adesivas são fortemente influenciadas pela natureza dos grupos funcionais
10 existentes nos polímeros que as formam. No caso do amido, os grupos hidroxila conferem uma boa resistência adesiva e excelente afinidade a materiais polares. Na proteína, que possui tanto grupos polares como não-polares, a propriedade adesiva estará diretamente relacionada com a conformação que a proteína assume no adesivo [Huang, W. (2000)]. Os
15 adesivos com o WPC a 6% (p/p) apresentaram valores de força coesiva relativamente mais altos, quando comparados aos demais adesivos com concentração mais elevada do WPC.

Tabela 3 - Valores de força máxima para os adesivos no ensaio de tração no reômetro de tensão controlada Anton-Paar

Produto	Força Normal máxima (N)
AHWPC6	11,67
AHWPC6UR 1,5	10,40
AHWPC6UR 3,0	9,47
AHWPC6UR 6,0	10,70
AHWPC6UR 9,0	10,30
AHWPC10	10,27
AHWPC10UR 1,5	8,15
AHWPC10UR 3,0	9,34
AHWPC10UR 6,0	8,96
AHWPC10UR 9,0	9,92

Reivindicações:

1. Composição adesiva compreendendo uma mistura contendo entre 2 a 30% p/p de proteínas; entre de 5% a 55% p/p de ao menos um tipo de polissacarídeo; 1% a 30% p/p de ao menos um agente dispersante; um diluente e 1 a 3% p/p de um conservante ou aditivo.
2. Composição de acordo com a reivindicação 1 onde as proteínas empregadas são proteínas do soro do leite.
3. Composição de acordo com a reivindicação 1 onde se emprega entre 4 a 20% p/p de soro de leite.
4. Composição de acordo a reivindicação 1 onde preferencialmente se emprega entre 10% a 40%p/p de polissacarídeos.
5. Composição de acordo a reivindicação 4 onde mais preferencialmente ainda é empregada uma concentração final entre 15% a 30% p/p de polissacarídeos na composição adesiva.
6. Composição de acordo com a reivindicação 1 onde o polissacarídeo preferencialmente empregado é o amido.
7. Composição de acordo com a reivindicação 1 onde o agente dispersante é a uréia.
8. Composição de acordo com a reivindicação 1 apresentando uma viscosidade entre 2.000 a 200.000 mPa.s.
9. Processo de produção de uma composição adesiva compreendendo as etapas de:
 - a) Equalização da concentração de proteínas;
 - b) Mistura das proteínas com polissacarídeos;
 - c) Adição de um agente dispersante; e,
 - d) Adição de conservantes ou aditivos.
10. Processo de acordo com a reivindicação 9 onde a etapa a) ocorre sob agitação entre 20 a 250 rpm durante 20 horas aproximadamente.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9 onde na etapa a) a concentração final das proteínas equalizadas é entre 10% a 60% (p/p); sendo empregado água como solvente preferencial.

5 12. Processo de acordo com a reivindicação 9 compreendendo se realizar a mistura entre as proteínas da etapa a) com polissacarídeos; pela adição das proteínas sobre um uma solução de polissacarídeos, sob agitação durante um período de tempo de até 5 horas.

10 13. Processo de acordo com a reivindicação 12 onde a mistura contem uma concentração final de polissacarídeos entre 5% a 50% p/p e entre 0,5% a 50% p/p de proteínas.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13 onde a mistura contem uma concentração final de polissacarídeos entre 15% a 40% p/p e entre 3% a 25% p/p de proteínas.

15 15. Processo de acordo com a reivindicação 9 onde preferencialmente o polissacarídeo empregado é o amido e, também preferencialmente a proteína utilizada é oriunda do soro do leite.

16. Processo de acordo com a reivindicação 9 compreendendo na etapa c) a adição entre 0,5% a 45% p/p de um agente dispersante, sob agitação durante cerca de 3 horas.

20 17. Processo de acordo com a reivindicação 9 compreendendo na etapa d), a adição entre 1 a 3% p/p de conservantes ou aditivos.

FIGURAS

Figura 1

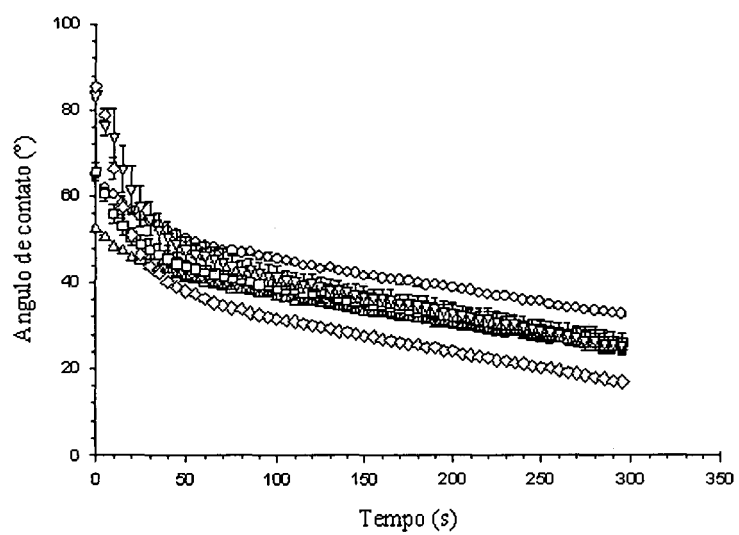


Figura 2

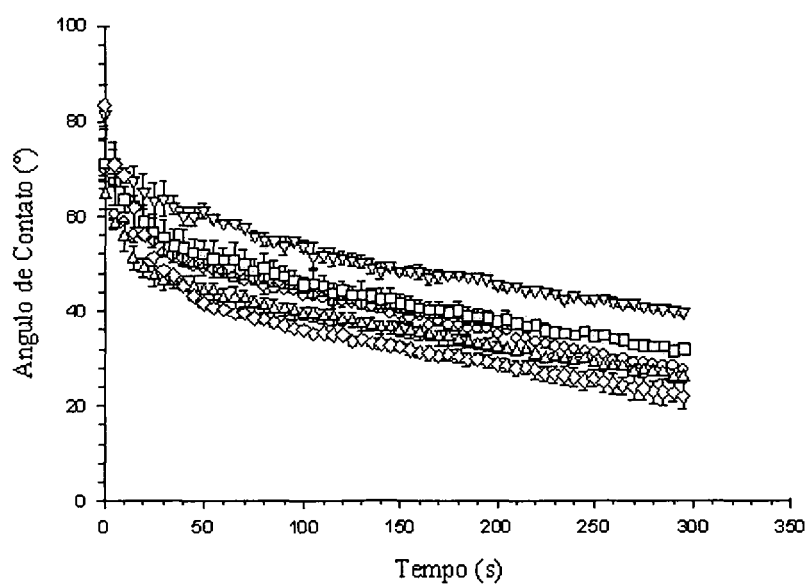


Figura 3

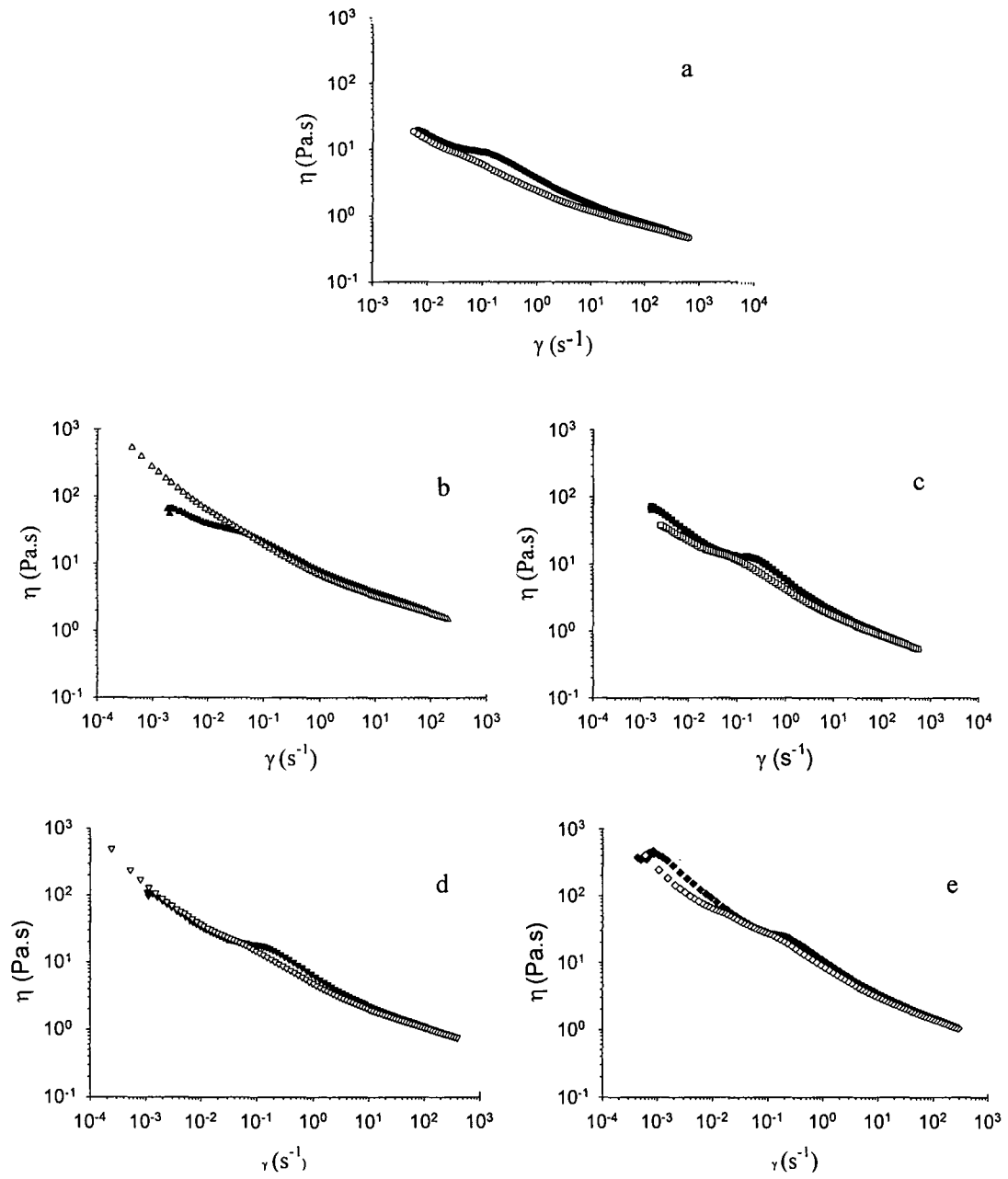


Figura 4

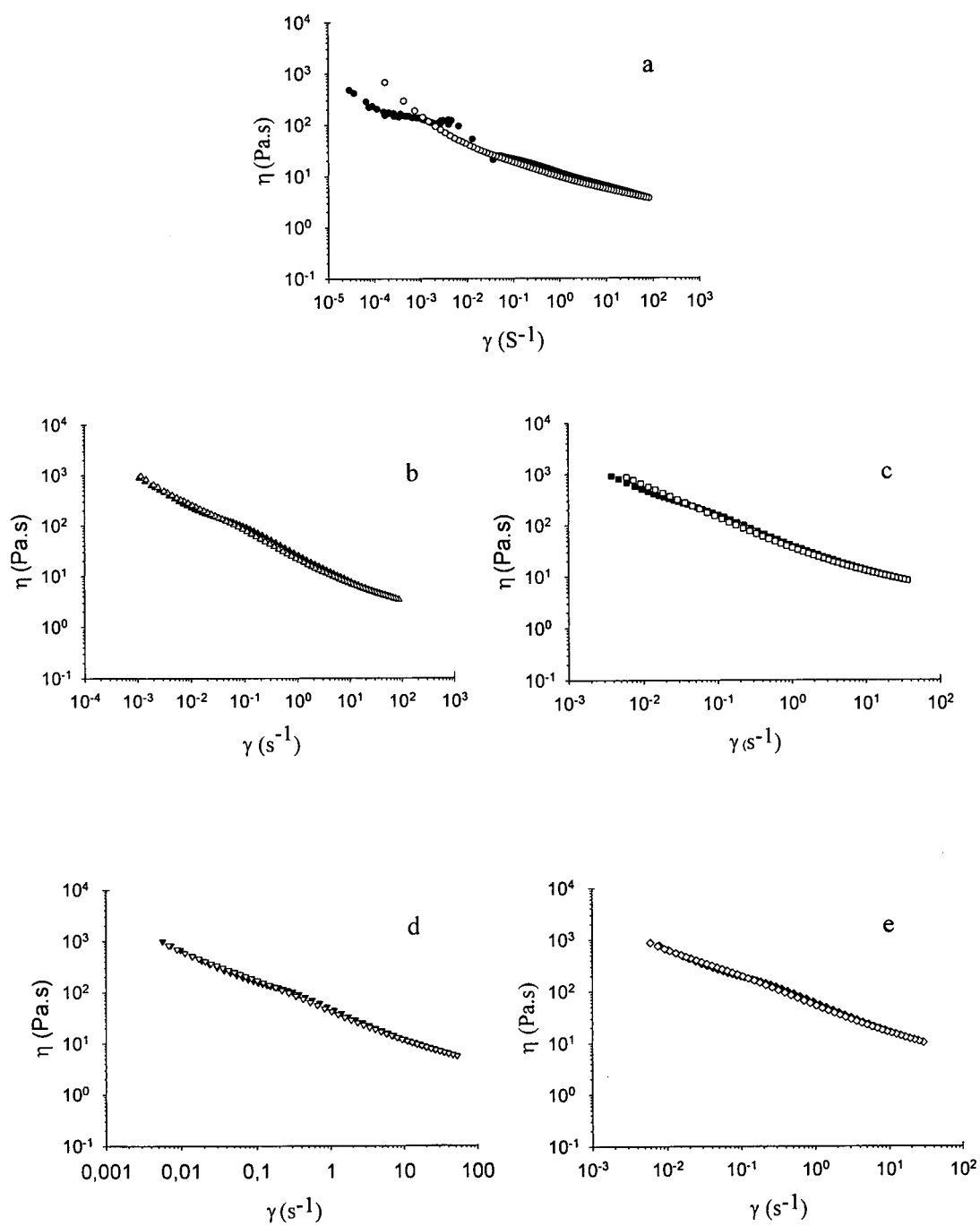
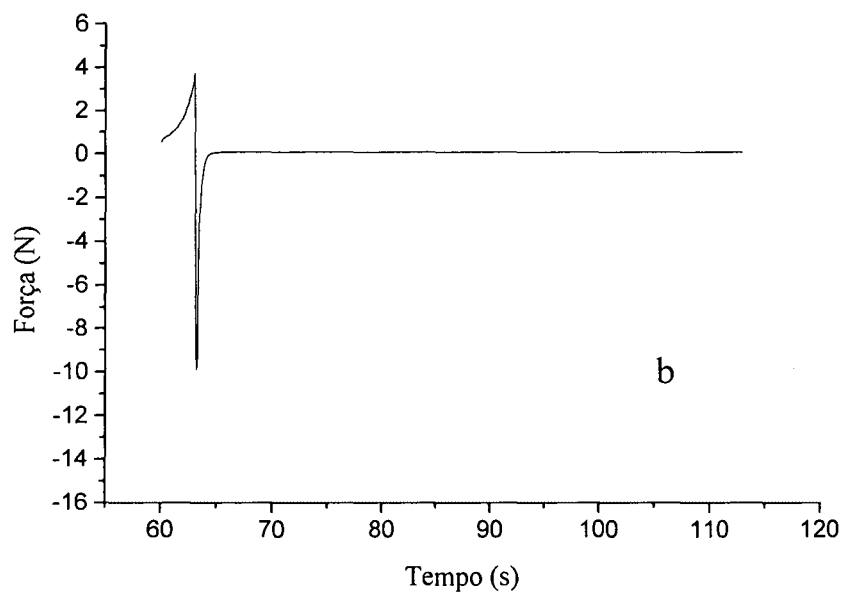
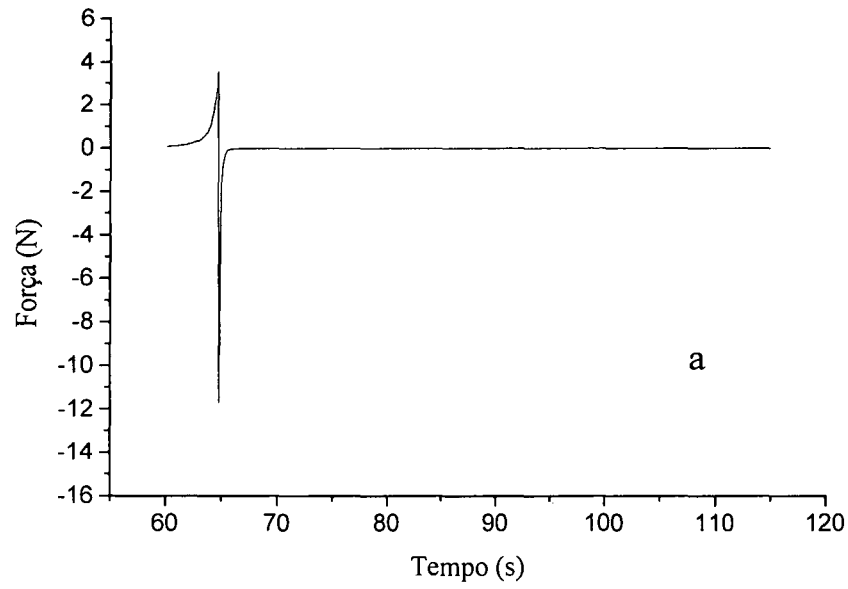


Figura 5



Resumo**COMPOSIÇÃO ADESIVA E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO
ADESIVA**

- 5 A presente invenção descreve uma composição adesiva à base de polissacarídeos e proteínas, em especial, proteínas do soro de leite, composição adesiva esta que apresenta resistência a água e força coesiva necessária e adequada para o uso em rotulagem e, o processo de obtenção da dita composição adesiva.